

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/011809

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.08.2004

REC'D 30 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 4月30日

出願番号
Application Number: 特願2004-135974
[ST. 10/C]: [JP 2004-135974]

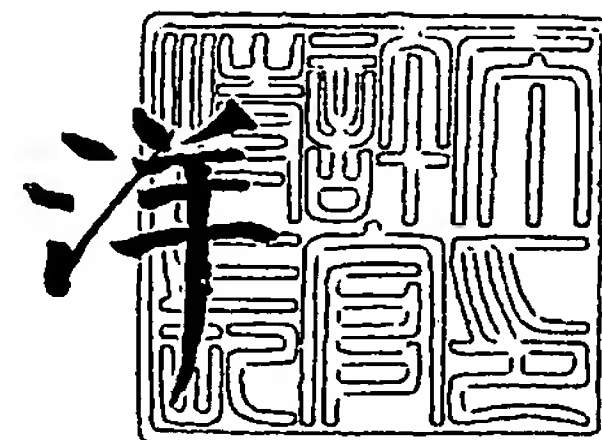
出願人
Applicant(s): JFEスチール株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3084332

【書類名】 特許願
【整理番号】 2004S00533
【提出日】 平成16年 4月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
C21D 8/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 木村 光男

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 玉利 孝徳

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 望月 亮輔

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 山崎 義男

【特許出願人】
【識別番号】 000001258
【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099531
【弁理士】
【氏名又は名称】 小林 英一

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-295163
【出願日】 平成15年 8月19日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 71640
【出願日】 平成16年 3月12日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 018175
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706373

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

mass%で、

C：0.05%以下、

Mn：0.2～1.8%、

S：0.005%以下、

Ni：1.5～5%、

Al：0.05%以下、

N：0.15%以下、

Si：0.5%以下、

P：0.03%以下、

Cr：15.5～18%、

Mo：1～3.5%、

V：0.2%以下、

O：0.006%以下

を含有し、かつ下記（1）式および下記（2）式を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有することを特徴とする耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管。

記

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 19.5 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N：各元素の含有量（mass%）

【請求項 2】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu：3.5%以下を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の油井用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 3】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb：0.2%以下、Ti：0.3%以下、Zr：0.2%以下、W：3%以下、B：0.01%以下のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の油井用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 4】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca：0.01%以下を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の油井用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 5】

マルテンサイト相をベース相とし、さらにフェライト相を体積率で 5～70%含有する組織を有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の油井用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 6】

前記組織がさらに、体積率で 30%以下のオーステナイト相を含有することを特徴とする請求項 5 に記載の油井用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 7】

mass%で、

C：0.05%以下、

Mn：0.2～1.8%、

S：0.005%以下、

Ni：1.5～5%、

Al：0.05%以下、

N：0.15%以下、

Si：0.5%以下、

P：0.03%以下、

Cr：15.5～18%、

Mo：1～3.5%、

V：0.2%以下、

O：0.006%以下

を含有し、下記（1）式および次（2）式を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有する鋼管素材を所定寸法の鋼管に造管し、該鋼管に、850℃以上の温度に再加熱したのち空冷以上の冷却速度で 100℃以下まで冷却し、ついで 700℃以下の温度に加熱する焼入れ—焼戻処理を施すことを特徴とする耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

記

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 19.5 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N：各元素の含有量（mass%）

【請求項 8】

前記鋼管素材を加熱し、熱間加工により造管して、造管後、空冷以上の冷却速度で室温まで冷却し所定寸法の継目無鋼管とし、ついで、該継目無鋼管に、前記焼入れ－焼戻処理を施すことを特徴とする請求項 7 に記載の耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 9】

前記焼入れ－焼戻処理に代えて、700℃以下の温度に加熱する焼戻処理を施すことを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 1 0】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu： 3.5%以下を含有することを特徴とする請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 1 1】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb：0.2%以下、Ti：0.3%以下、Zr：0.2%以下、W：3%以下、B：0.01%以下のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 7 ないし 1 0 のいずれかに記載の油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 1 2】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca： 0.01%以下を含有することを特徴とする請求項 7 ないし 1 1 のいずれかに記載の油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、原油あるいは天然ガスの油井、ガス井に使用される油井用鋼管に係り、とくに炭酸ガス(CO_2)、塩素イオン(Cl^-)等を含み極めて厳しい腐食環境の油井、ガス井用として好適な、優れた耐食性を有する油井用高強度ステンレス鋼管に関する。なお、本発明でいう「高強度ステンレス鋼管」とは、降伏強さ:654MPa(95ksi)以上の強度を有するステンレス鋼管をいうものとする。

【背景技術】

【0002】

近年、原油価格の高騰や、近い将来に予想される石油資源の枯渇化に対処するために、従来、省みられなかったような深層油田や、開発が一旦は放棄されていた腐食性の強いサワーガス田等に対する開発が、世界的規模で盛んになっている。このような油田、ガス田は一般に深度が極めて深く、またその雰囲気も高温でかつ、 CO_2 、 Cl^- 等を含む厳しい腐食環境となっている。したがって、このような油田、ガス田の採掘に使用される油井用鋼管としては、高強度で、しかも耐食性に優れた鋼管が要求される。

【0003】

従来から、 CO_2 、 Cl^- 等を含む環境下の油田、ガス田では、油井用鋼管として、耐 CO_2 腐食性に優れた13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が使用されるのが一般的であった。しかし、通常のマルテンサイト系ステンレス鋼は、 Cl^- を多量に含み100℃を超える高温の環境下では、使用に耐えられなくなるという問題があった。そのため、耐食性が要求される井戸では、二相ステンレス鋼管が用いられていた。しかし、二相ステンレス鋼管は、合金元素量が多く、熱間加工性が劣り特殊な熱間加工法でしか製造できず、高価であるという問題がある。また、従来の13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管では降伏強さが654MPaを超えると靱性の低下が著しくなり、使用に耐えなくなるという問題もあった。

【0004】

また、近年、寒冷地における油田開発も活発になってきており、高強度に加えて、優れた低温靱性を有することが要求されることも多い。

【0005】

このようなことから、熱間加工性に優れ、安価である13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼をベースとした、降伏強さが654MPa(95ksi)を超える高強度で、かつ優れた耐 CO_2 腐食性と、高靱性とを有する油井用高強度13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が強く望まれていた。

【0006】

このような要求に対して、例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5には、13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼(鋼管)の耐食性を改善した、改良型マルテンサイト系ステンレス鋼(鋼管)が提案されている。

【0007】

特許文献1に記載された技術は、13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管の組成で、Cを0.005~0.05%と制限し、Ni:2.4~6%とCu:0.2~4%とを複合添加し、さらにMoを0.5~3%添加し、さらにNieqを10.5以上に調整した組成とし、熱間加工後に空冷以上の速度で冷却したのち、あるいはさらに(Ac_3 変態点+10℃)~(Ac_3 変態点+200℃)の温度に加熱し、あるいはさらに Ac_1 変態点~ Ac_3 変態点の温度に加熱し、続いて室温まで空冷以上の冷却速度で冷却し、焼戻しする、耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の製造方法である。特許文献1に記載された技術によれば、API-C95級以上の高強度と、180℃以上の CO_2 を含む環境における耐食性と、耐SCC性とを兼ね備えたマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管となるとしている。

【0008】

特許文献 2 に記載された技術は、C：0.005～0.05%、N：0.005～0.1%を含み、Ni：3.0～6.0%、Cu：0.5～3%、Mo：0.5～3%に調整した組成の13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間加工し室温まで自然放冷したのち、(Ac₁点+10℃)～(Ac₁点+40℃)に加熱し30～60分間保持しMs点以下の温度まで冷却し、Ac₁点以下の温度で焼戻し、組織を焼戻しマルテンサイトと20体積%以上のγ相とが混在した組織とする耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法である。特許文献 2 に記載された技術によれば、γ相を20体積%以上含む焼戻しマルテンサイト組織とすることにより耐硫化物応力腐食割れ性が顕著に向上するとしている。

【0009】

特許文献 3 に記載された技術は、10～15%Crを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼の組成で、Cを0.005～0.05%と制限し、Ni：4.0%以上、Cu：0.5～3%を複合添加し、さらにMoを1.0～3.0%添加し、さらにNieqを－10以上に調整した組成とし、組織を焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなり、焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相の合計の分率が60～90%である、耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼である。これにより、湿潤炭酸ガス環境および湿潤硫化水素環境における耐食性と耐硫化物応力腐食割れ性が向上するとしている。

【0010】

特許文献 4 に記載された技術は、15%超19%以下のCrを含有し、C：0.05%以下、N：0.1%以下、Ni：3.5～8.0%を含み、さらにMo：0.1～4.0%を含有し、 $30\text{Cr}+36\text{Mo}+14\text{Si}-28\text{Ni}\leq 455$ (%)、 $21\text{Cr}+25\text{Mo}+17\text{Si}+35\text{Ni}\leq 731$ (%)を同時に満足する鋼組成とする硫化物応力割れ性に優れた油井用マルテンサイト系ステンレス鋼材であり、これにより、塩化物イオン、炭酸ガスと微量の硫化水素ガスが存在する苛酷な油井環境中でも優れた耐食性を有する鋼材となるとしている。

【0011】

特許文献 5 に記載された技術は、10.0～17%のCrを含有し、C：0.08%以下、N：0.015%以下、Ni：6.0～10.0%、Cu：0.5～2.0%を含み、さらにMo：0.5～3.0%を含有する鋼組成とし、35%以上の冷間加工と焼鈍により、平均結晶粒径が25μm以下、マトリックスに析出した粒径 5×10^{-2} μm以上の析出物を 6×10^6 個/mm²以下に抑えられた組織を有する強度および靱性に優れた析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼であり、微細な結晶粒と析出物の少ない組織とすることにより、高強度で靱性低下を引き起こさない析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼を提供できるとしている。

【特許文献 1】 特開平8-120345号公報

【特許文献 2】 特開平9-268349号公報

【特許文献 3】 特開平10-1755 号公報

【特許文献 4】 特許第2814528 号公報

【特許文献 5】 特許第3251648 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 に記載された技術で製造された改良型13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管は、CO₂、Cl⁻等を含み、180℃を超える高温の苛酷な腐食環境下では、安定して所望の耐食性を示さないという問題があった。

【0013】

本発明は、従来技術におけるかかる事情に鑑みて成されたものであり、安価で、熱間加工性に優れ、降伏強さが654MPaを超える高強度で、かつCO₂、Cl⁻等を含む、230℃までの高温の苛酷な腐食環境下においても優れた耐CO₂腐食性を示す耐食性に優れた、油井用高強度ステンレス鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

(1) mass%で、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.2~1.8%、P:0.03以下、S:0.005%以下、Cr:15.5~18%、Ni:1.5~5%、Mo:1~3.5%、Al:0.05%以下、V:0.2%以下、N:0.15%以下、O:0.006%以下を含有し、かつ次(1)式および次(2)式

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 19.5 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots (2)$$

(ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N:各元素の含有量(mass%))

を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管。

(2) (1)において、前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu:3.5%以下を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管。

(3) (1)または(2)において、前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb:0.2%以下、Ti:0.3%以下、Zr:0.2%以下、W:3%以下、B:0.01%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管。

(4) (1)ないし(3)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca:0.01%以下を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管。

(5) (1)ないし(4)のいずれかにおいて、マルテンサイト相をベース相とし、さらにフェライト相を体積率で5~70%含有する組織を有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管。

(6) (5)において、前記組織がさらに、体積率で30%以下のオーステナイト相を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管。

(7) mass%で、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.2~1.8%、P:0.03以下、S:0.005%以下、Cr:15.5~18%、Ni:1.5~5%、Mo:1~3.5%、Al:0.05%以下、V:0.2%以下、N:0.15%以下、O:0.006%以下を含有し、かつ次(1)式および次(2)式

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 19.5 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots (2)$$

(ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N:各元素の含有量(mass%))

を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成を有する鋼管素材を所定寸法の鋼管に造管し、該鋼管に、850℃以上の温度に再加熱したのち空冷以上の冷却速度で100℃以下まで冷却し、ついで700℃以下の温度に加熱する焼入れ-焼戻処理を施すことを特徴とする耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(8) (7)において、前記鋼管素材を加熱し、熱間加工により造管して、造管後、空冷以上の冷却速度で室温まで冷却し、所望寸法の継目無鋼管とし、ついで、該継目無鋼管に、前記焼入れ-焼戻処理を施すことを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(9) (7)又は(8)において、前記焼入れ-焼戻処理に代えて、700℃以下の温度に加熱する焼戻処理を施すことを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(10) (7)ないし(9)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu:3.5%以下を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(11) (7)ないし(10)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb:0.2%以下、Ti:0.3%以下、Zr:0.2%以下、W:3%以下、B:0.01%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(12) (7)ないし(11)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca:0.01%以下を含有することを特徴とする油井用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、 CO_2 、 Cl^- を含む高温の厳しい腐食環境下において十分な耐食性を有し、高強度の、あるいはさらに高靱性の、油井用ステンレス鋼管を、安価にしかも安定して製造でき、産業上格段の効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

まず、本発明の油井用高強度ステンレス鋼管の組成限定理由について説明する。以下、組成におけるmass%は単に%と記す。

【0017】

C: 0.05%以下

Cは、マルテンサイト系ステンレス鋼の強度に関係する重要な元素であり、本発明では0.005%以上の含有を必要とするが、0.05%を超えて含有すると、Ni含有による焼戻し時の鋭敏化が増大する。この焼戻し時の鋭敏化を防止する目的から、本発明ではCは0.05%以下に限定した。また、耐食性の観点からもCはできるだけ少ないほうが好ましい。なお、好ましくは0.01~0.04%である。

【0018】

Si: 0.5%以下

Siは、脱酸剤として作用する元素であり、本発明では0.05%以上含有することが好ましいが、0.5%を超える含有は、耐 CO_2 腐食性を低下させ、さらには熱間加工性をも低下させる。このため、Siは0.5%以下に限定した。なお、好ましくは0.1~0.3%である。

【0019】

Mn: 0.2~1.8%

Mnは、強度を増加させる元素であり、本発明における所望の強度を確保するために0.2%以上含有する必要があるが、1.8%を超えて含有すると靱性に悪影響を及ぼす。このため、Mnは0.2~1.8%の範囲に限定した。なお、好ましくは0.2~1.0%である。より好ましくは、0.2~0.8%である。

【0020】

P: 0.03%以下

Pは、耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性をともに劣化させる元素であり、本発明では可及的に低減することが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。工業的に比較的安価に実施可能でかつ耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性をともに劣化させない範囲として、Pは0.03%以下に限定した。なお、好ましくは0.02%以下である。

【0021】

S: 0.005%以下

Sは、パイプ製造過程において熱間加工性を著しく劣化させる元素であり、可及的に少ないことが望ましいが、0.005%以下に低減すれば通常工程によるパイプ製造が可能となることから、Sは0.005%以下に限定した。なお、好ましくは0.002%以下である。

【0022】

Cr: 15.5~18%

Crは、保護被膜を形成して耐食性を向上させる元素であり、とくに耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性の向上に寄与する元素である。本発明では特に、高温における耐食性向上の観点から、15.5%以上の含有を必要とする。一方、18%を超える含有は熱間加工性を劣化させるとともに、強度が低下する。このため、この発明では、Crは15.5~18%の範囲に限定した。なお、好ましくは16.5~18%である。

【0023】

Ni: 1.5~5%

Niは、保護被膜を強固にして、耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性を高める作用を有し、さらに、固溶強化により鋼の強度を増加させる元素である。このような効果は1.5%以上の含有で認められるが、5%を超えて含有すると、マルテンサイト組織の安定性が低下し、強度が低下する。このため、Niは1.5~

5%の範囲に限定した。なお、好ましくは2.5~4.5%である。

【0024】

Mo: 1~3.5%

Moは、Cl⁻による孔食に対する抵抗性を増加させる元素であり、本発明では1%以上の含有を必要とする。1%未満では、高温の苛酷な腐食環境下での耐食性が充分とはいえない。一方、3.5%を超える含有は、強度が低下するとともに、高価となる。このため、Moは1~3.5%の範囲に限定した。なお、好ましくは1.5~3%である。

【0025】

Al: 0.05%以下

Alは、強力な脱酸作用を有する元素であり、本発明では0.001%以上含有することが望ましいが、0.05%を超える含有は、靱性に悪影響を及ぼす。このため、Alは0.05%以下に限定した。なお、好ましくは0.03%以下である。

【0026】

V: 0.2%以下

Vは、強度を上昇させるとともに、耐応力腐食割れ性を改善する効果を有する。このような効果は、0.02%以上の含有で顕著となるが、0.2%を超えて含有すると、靱性が劣化する。このため、Vは0.2%以下に限定した。なお、好ましくは0.02~0.08%である。

【0027】

N: 0.15%以下

Nは、耐孔食性を著しく向上させる元素であり、本発明では、0.01%以上含有することが望ましいが、0.15%を超える含有は、種々の窒化物を形成して靱性を劣化させる。このため、Nは0.15%以下に限定した。なお、好ましくは0.02~0.08%である。

【0028】

O: 0.006%以下

Oは、鋼中では酸化物として存在し、各種特性に悪影響を及ぼすため、特性向上のためにはできるだけ低減することが好ましい。とくに、O含有量が0.006%を超えて多くなると、熱間加工性、耐CO₂ 応力腐食割れ性、耐孔食性、耐硫化物応力腐食割れ性および靱性を著しく低下させる。このため、本発明ではOは0.006%以下に限定した。

【0029】

上記した基本組成に加えて、本発明では、さらにCu: 3.5%以下を含有することができる。Cuは、保護被膜を強固にして、鋼中への水素の侵入を抑制し、耐硫化物応力腐食割れ性を高める元素であり、0.5%以上の含有でその効果が顕著となるが、3.5%を超える含有は、CuSの粒界析出を招き、熱間加工性が低下する。このため、Cuは3.5%以下に限定することが好ましい。なお、より好ましくは0.8~2.5%である。

【0030】

また、本発明では、上記した各組成に加えて、さらに、Nb: 0.2%以下、Ti: 0.3%以下、Zr: 0.2%以下、W: 3%以下、B: 0.01%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することができる。

【0031】

Nb、Ti、Zr、W、Bはいずれも強度を増加させる元素であり、必要に応じ選択して含有できる。なお、Ti、Zr、W、Bは、耐応力腐食割れ性を改善する元素でもある。このような効果はNb: 0.03%以上、Ti: 0.03%以上、Zr: 0.03%以上、W: 0.2%以上、B: 0.0005%以上の含有で顕著となる。一方、Nb: 0.2%、Ti: 0.3%、Zr: 0.2%、W: 3%、B: 0.01%をそれぞれ超えて含有すると靱性が劣化する。このため、Nb: 0.2%以下、Ti: 0.3%以下、Zr: 0.2%以下、W: 3%以下、B: 0.01%以下に限定することが好ましい。

【0032】

また、本発明では、上記した各組成に加えて、さらに、Ca: 0.01%以下を含有できる。Caは、SをCaSとして固定し硫化物系介在物を球状化する作用を有し、これにより介在物周囲のマトリックスの格子歪を小さくして、介在物の水素トラップ能を低下させる効果を有する。このような効果は、0.0005%以上の含有で顕著となるが、0.01%を超える含有

は、CaO の増加を招き、耐CO₂ 腐食性、耐孔食性が低下する。このため、Caは0.01%以下の範囲に限定することが好ましい。

【0033】

本発明では、上記した各成分を上記した範囲で、かつ次(1)式および次(2)式

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 19.5 \quad \text{..... (1)}$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \text{..... (2)}$$

を満足するように調整して含有する。ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、Nは各元素の含有量(mass%)である。なお、(1)式、(2)式の左辺を計算する際には、含まれない元素は零%として計算するものとする。

【0034】

Cr、Ni、Mo、Cu、C含有量を、(1)式を満足するように調整することにより、230℃までの高温で、CO₂、Cl⁻を含む高温腐食環境下での耐食性が顕著に向上する。また、Cr、Mo、Si、C、Mn、Ni、Cu、N含有量を、(2)式を満足するように調整することにより、熱間加工性が向上する。本発明では、熱間加工性を向上させるために、P、S、Oを著しく低減しているが、P、S、Oをそれぞれ低減するのみでは、マルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管を造管するために必要十分な熱間加工性を確保することができない。継目無鋼管を造管するために必要十分な熱間加工性を確保するには、P、S、Oを著しく低減したうえで、(2)式を満足するように、Cr、Mo、Si、C、Mn、Ni、Cu、N含有量を調整することが肝要となる。

【0035】

上記した成分以外の残部はFeおよび不可避的不純物である。

【0036】

本発明の油井用高強度ステンレス鋼管は、上記した組成に加えて、マルテンサイト相をベース相とし、さらにフェライト相を体積率で5～70%含有する組織を有することが好ましい。本発明鋼管は、高強度を確保するために組織は、マルテンサイト組織を基本とする。強度を低下させずに靱性を向上させるために、マルテンサイト相をベース相として、第二相としてフェライト相を体積率で5～70%含有する組織とすることが好ましい。フェライト相が5体積%未満では所期の目的が達成できない。一方、フェライト相を70体積%を超えて含有すると、強度が低下する。このため、フェライト相は、体積率で5～70%の範囲に限定することが好ましい。なお、好ましくは10～50体積%である。フェライト相以外の第二相としては、30体積%以下のオーステナイト相を含有しても何ら問題はない。

【0037】

次に、本発明鋼管の製造方法について、継目無鋼管を例として説明する。

【0038】

まず、上記した組成を有する溶鋼を、転炉、電気炉、真空溶解炉等の通常公知の溶製方法で溶製し、連続鋳造法、造塊一分塊圧延法等通常公知の方法でビレット等の鋼管素材とすることが好ましい。ついで、これら鋼管素材を加熱し、通常のマンネスマンープラグミル方式、あるいはマンネスマンーマンドレルミル方式の製造工程を用いて熱間加工し造管して、所望寸法の継目無鋼管とする。造管後継目無鋼管は、空冷以上、好ましくは800～500℃までの平均で0.5℃/s以上、の冷却速度で室温まで冷却することが好ましい。なお、プレス方式による熱間押出で継目無鋼管を製造してもよい。

【0039】

上記した本発明範囲内の組成を有する継目無鋼管であれば、熱間加工後、空冷以上、好ましくは800～500℃までの平均で0.5℃/s以上、の冷却速度で室温まで冷却することにより、マルテンサイト相をベース相とする組織とすることができ、造管後、空冷以上、好ましくは800～500℃までの平均で0.5℃/s以上、の冷却速度での冷却に続いてさらに850℃以上の温度に再加熱したのち空冷以上、好ましくは800～500℃までの平均で0.5℃/s以上、の冷却速度で100℃以下好ましくは室温まで冷却する焼入れ処理を施すことが好ましい。これにより、好ましくは適正量のフェライト相を含む、微細で高靱性のマルテンサイト組織とすることができる。

【0040】

焼入れ加熱温度が、850℃未満では、組織を十分なマルテンサイト組織とすることができず、強度が低下する傾向となる。このため、焼入れ処理の加熱温度は850℃以上の温度とすることが好ましい。また、加熱後の冷却速度が、空冷未満、800～500℃までの平均で0.5℃/s未満、では、組織を十分なマルテンサイト組織とすることができない。このため、加熱後の冷却速度は、空冷以上、好ましくは800～500℃までの平均で0.5℃/s以上、の冷却速度とすることが好ましい。

【0041】

焼入れ処理を施された継目無鋼管は、ついで、700℃以下の温度に加熱され、空冷以上の冷却速度で冷却される焼戻処理を施されることが好ましい。700℃以下好ましくは400℃以上の温度に加熱し、焼戻しすることにより、組織は焼戻しマルテンサイト相、あるいはさらに少量のフェライト相とからなる組織となり、所望の高強度とさらには所望の高靱性、所望の優れた耐食性を有する継目無鋼管となる。

【0042】

なお、焼入れ処理なしで上記した焼戻処理のみを施してもよい。

【0043】

ここまでは、継目無鋼管を例にして説明したが、本発明鋼管はこれに限定されるものではない。上記した本発明範囲内の組成を有する鋼管素材を用いて、通常の工程に従い、電縫鋼管、UOE鋼管を製造し、油井用鋼管とすることも可能である。

【0044】

上記した本発明範囲内の組成を有する鋼管素材を用いて、通常の製造工程にしたがい得られた継目無鋼管以外の鋼管、例えば電縫鋼管、UOE鋼管では、造管後の鋼管に、上記した焼入れ-焼戻処理である、850℃以上の温度に再加熱したのち空冷以上、好ましくは800～500℃までの平均で0.5℃/s以上、の冷却速度で100℃以下好ましくは室温まで冷却する焼入れ処理と、ついで700℃以下好ましくは400℃以上の温度に加熱し空冷以上の冷却速度で冷却する焼戻処理とを施すことが好ましい。

【実施例】

【0045】

次にこの発明を実施例に従いさらに詳細に説明する。

(実施例1)

表1に示す組成の溶鋼を脱ガス後、100kg鋼塊（鋼管素材）に casting し、モデルシームレス圧延機により熱間加工により造管し、造管後空冷または水冷し、外径3.3in×肉厚0.5inの継目無鋼管とした。

【0046】

得られた継目無鋼管について、造管後空冷のままで内外表面の割れ発生の有無を目視で調査し、熱間加工性を評価した。

【0047】

また、得られた継目無鋼管から、試験片素材を切り出し、920℃で30min加熱したのち、水冷した（800～500℃までの平均冷却速度：10℃/s）。さらに580℃×30minの焼戻処理を施した。このように焼入れ-焼戻処理を施された試験片素材から、組織観察用試験片を採取し、組織観察用試験片を王水で腐食して走査型電子顕微鏡（1000倍）で組織を撮像し画像解析装置を用いて、フェライト相の組織分率（体積%）を算出した。

【0048】

また、焼入れ-焼戻処理を施された試験片素材から、API 弧状引張試験片を採取し、引張試験を実施し引張特性（降伏強さYS、引張強さTS）を求めた。

【0049】

さらに、焼入れ-焼戻処理を施された試験片素材から、厚さ3mm×幅30mm×長さ40mmの腐食試験片を機械加工によって作製し、腐食試験を実施した。

【0050】

腐食試験は、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：230℃、

100 気圧のCO₂ ガス雰囲気) 中に、腐食試験片を浸漬し、浸漬期間を 2 週間として実施した。腐食試験後の試験片について、重量を測定し、腐食試験前後の重量減から計算した腐食速度を求めた。また、試験後の腐食試験片について倍率：10 倍のルーペを用いて試験片表面の孔食発生の有無を観察した。

【 0 0 5 1 】

得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

鋼 No.	化 学 成 分 (mass%)															(1)式* 左辺値	(2)式** 左辺値	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	V	N	O	Cu	Nb,Ti, Zr,W/B	Ca			
A	0.017	0.19	0.26	0.01	0.002	16.6	3.5	1.6	0.01	0.047	0.047	0.0031	0.98	—	—	20.04	13.19	本発明例
B	0.023	0.18	0.35	0.01	0.001	17.4	3.7	2.5	0.01	0.057	0.053	0.0023	—	Nb:0.068	—	20.85	14.64	本発明例
C	0.019	0.21	0.30	0.01	0.001	17.0	3.6	2.4	0.01	0.059	0.057	0.0270?	—	Ti:0.036	—	20.40	14.40	本発明例
D	0.025	0.23	0.29	0.02	0.001	17.4	2.6	2.1	0.01	0.049	0.062	0.0035	0.80	Zr:0.025	—	20.29	14.97	本発明例
E	0.026	0.20	0.38	0.02	0.002	16.8	3.8	1.9	0.01	0.038	0.044	0.0028	1.24	Ti:0.021,B:0.001	—	20.57	12.91	本発明例
F	0.023	0.21	0.36	0.02	0.001	17.8	3.6	1.8	0.01	0.051	0.039	0.0025	—	—	0.002	20.76	14.57	本発明例
G	0.018	0.23	0.31	0.02	0.001	17.5	4.0	2.4	0.01	0.046	0.050	0.0019	0.75	Nb:0.044	0.001	21.59	14.39	本発明例
H	0.033	0.25	0.27	0.01	0.001	17.2	3.9	2.0	0.02	0.055	0.063	0.0016	—	W:0.26	—	20.28	13.26	本発明例
I	0.012	0.27	0.45	0.02	0.001	16.7	2.6	1.9	0.01	0.046	0.056	0.0028	—	—	—	19.29	14.88	比較例
J	0.028	0.29	0.35	0.02	0.001	15.4	3.8	2.7	0.01	0.055	0.106	0.0017	1.16	—	—	19.57	11.73	比較例
K	0.035	0.28	0.39	0.02	0.001	16.1	4.6	1.9	0.02	0.048	0.042	0.0024	0.62	Ti:0.025	—	19.87	11.24	比較例
L	0.023	0.24	0.35	0.01	0.002	16.3	4.6	1.5	0.02	0.063	0.059	0.0026	1.18	—	—	20.36	11.33	比較例
M	0.026	0.29	0.36	0.02	0.001	17.1	3.3	0.4	0.01	0.065	0.058	0.0034	—	Nb:0.061	—	18.97	12.49	比較例
N	0.012	0.25	0.32	0.02	0.001	17.3	2.9	2.6	0.02	0.056	0.045	0.0018	—	—	—	20.75	15.59	本発明例
O	0.027	0.26	0.30	0.01	0.001	17.2	1.0	2.9	0.02	0.060	0.051	0.0030	—	—	—	19.59	17.42	比較例
P	0.019	0.17	0.28	0.02	0.001	17.7	2.8	2.7	0.01	0.061	0.031	0.0038	0.22	Nb:0.077	—	20.88	16.37	本発明例
Q	0.014	0.28	0.25	0.02	0.001	17.8	2.5	3.3	0.01	0.052	0.024	0.0025	—	Ti:0.064	—	21.13	17.76	本発明例
R	0.009	0.25	0.31	0.02	0.001	15.7	3.8	2.6	0.01	0.055	0.037	0.0031	—	—	—	19.55	13.73	本発明例
S	0.011	0.24	0.35	0.02	0.001	16.1	3.1	2.8	0.01	0.053	0.026	0.0036	0.15	Nb:0.083	—	19.66	14.97	本発明例

*) (1) 左辺 : Cr+0.65Ni+0.6 Mo+0.55Cu-20C

**) (2) 式左辺 : Cr+Mo+0.3Si -43.5C-0.4Mn -Ni-0.3Cu -9N

【 0 0 5 3 】

【表2】

鋼管 No.	鋼 No.	造管後 の冷却	熱間加工性 割れ発生の 有無	組 織				引張特性		耐食性		備 考
				種類*	マルテンサイト量 (体積%)	フェライト量 (体積%)	オーステナイト量 (体積%)	YS MPa	TS MPa	腐食速度 (mm/yr)	孔食発生 の有無	
1	A	水冷	-	M+F+γ	75.8	13.5	10.7	823	984	0.108	○	本発明例
2		空冷	○	M+F+γ	73.2	14.6	12.2	819	980	0.114	○	
3	B	空冷	○	M+F+γ	55.1	30.3	14.6	864	996	0.093	○	本発明例
4	C	水冷	-	M+F+γ	56.9	25.2	17.9	843	994	0.097	○	
5		空冷	○	M+F+γ	54.5	26.7	18.8	838	989	0.101	○	本発明例
6	D	空冷	○	M+F+γ	62.3	32.9	4.8	867	1009	0.105	○	
7	E	空冷	○	M+F+γ	65.4	15.2	19.4	823	980	0.098	○	本発明例
8	F	空冷	○	M+F+γ	58.6	28.4	13.0	775	974	0.094	○	
9	G	空冷	○	M+F+γ	57.9	26.1	16.0	849	981	0.076	○	本発明例
10	H	空冷	○	M+F+γ	66.9	17.4	15.7	836	969	0.104	○	
11	I	空冷	○	M+F+γ	61.4	32.4	6.2	816	972	0.142	○	比較例
12	J	空冷	○	M+F+γ	78.2	10.2	11.6	763	989	0.139	○	
13	K	空冷	×	M+F+γ	77.1	1.5	21.4	818	973	0.105	○	比較例
14	L	空冷	×	M+F+γ	76.6	2.9	20.5	812	958	0.132	○	
15	M	空冷	○	M+F+γ	74.6	16.1	9.3	834	969	0.174	×	比較例
16	N	水冷	-	M+F+γ	59.6	33.6	6.8	829	984	0.096	○	
17		空冷	○	M+F+γ	57.8	33.9	8.3	821	980	0.100	○	本発明例
18	O	水冷	-	M+F+γ	41.9	57.2	0	573	916	0.134	×	
16	P	空冷	○	M+F+γ	46.2	50.9	2.9	691	892	0.097	○	本発明例
17	Q	空冷	○	M+F+γ	34.5	62.9	2.6	669	875	0.081	○	
18	R	空冷	○	M+F	83.1	16.9	0	964	1051	0.125	○	本発明例
19	S	水冷	-	M+F	72.9	27.1	0	1012	1114	0.119	○	
20		空冷	○	M+F	71.8	28.2	0	1004	1105	0.122	○	本発明例

*) M: マルテンサイト、F: フェライト、γ: 残留オーステナイト

【0054】

本発明例はいずれも、鋼管表面の割れ発生は認められず、また降伏強さ $Y S : 654 \text{MPa}$ 以上の高強度を有し、腐食速度も小さく、孔食の発生も無く、熱間加工性および CO_2 を含み 230°C という高温で苛酷な腐食環境下における耐食性に優れた鋼管となっている。さらに 5% 以上のフェライト相を含むことにより、 CO_2 を含み 230°C という高温で苛酷な腐食環境下における耐食性に優れ、かつ降伏強さ $Y S : 654 \text{MPa}$ 以上の高強度を有する鋼管となっている。

【0055】

これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、表面に割れが発生し熱間加工性が低下しているか、あるいは腐食速度が大きく、孔食が発生し耐食性が低下している。とくに (2) 式を満足しない比較例は熱間加工性が低下して、鋼管表面に疵が発生していた。なお、フェライト量が本発明の好適範囲を外れる場合には、強度が低下し、降伏強さ $Y S : 654 \text{MPa}$ 以上の高強度を満足できていない。

(実施例 2)

表 1 に示す組成 (鋼 No. B、No. S) を有する鋼管素材を熱間加工により造管し、造管後空冷して、外径 3.3in × 肉厚 0.5in の継目無鋼管とした。得られた継目無鋼管から、試験片素材を切り出し、表 3 に示す焼入れ-焼戻処理、又は焼戻処理を施した。

【0056】

焼入れ-焼戻処理を施された試験片素材から、実施例 1 と同様に、組織観察用試験片を採取し、フェライト相の組織分率 (体積%) を算出した。また、焼入れ-焼戻処理を施された試験片素材から、API 弧状引張試験片を採取し、実施例 1 と同様に、引張試験を実施し引張特性 (降伏強さ $Y S$ 、引張強さ $T S$) を求めた。さらに、焼入れ-焼戻処理を施された試験片素材から、実施例 1 と同様に、厚さ 3mm × 幅 30mm × 長さ 40mm の腐食試験片を機械加工によって作製し、腐食試験を実施し、腐食速度を求めた。また、実施例 1 と同様に、試験片表面の孔食発生の有無を観察した。

【0057】

得られた結果を表 3 に示す。

【0058】

【表 3】

鋼 管 No.	鋼 No.	熱 処 理			種類*	組 織			引張特性		耐食性		備 考		
											腐食速度 (mm/yr)	孔食発生 の有無			
		加熱 温度 (℃)	冷却 速度 (℃/s)	冷却停止温度 (℃)		焼戻 加熱 温度 (℃)	M 体積%	F 体積%	γ 体積%	YS MPa				TS MPa	
2-1	B	空冷	920	水冷：10	70	580	M+F+γ	55.1	30.3	14.6	864	996	0.093	○	本発明例
2-2		空冷	920	空冷：0.5	70	580	M+F+γ	50.7	32.5	16.8	845	972	0.101	○	本発明例
2-3		空冷	920	空冷：0.5	70	650	M+F+γ	45.8	33.0	21.2	720	955	0.103	○	本発明例
2-4		空冷	890	空冷：0.5	70	580	M+F+γ	46.7	31.6	15.1	850	985	0.099	○	本発明例
2-5		空冷	860	空冷：0.5	70	580	M+F+γ	55.1	30.5	14.4	860	991	0.095	○	本発明例
2-6	S	空冷	920	空冷：0.5	70	580	M+F	71.8	28.2	0	1004	1105	0.122	○	本発明例
2-7		空冷	920	空冷：0.5	70	650	M+F	69.2	30.8	0	984	1030	0.124	○	本発明例
2-8		水冷	—	—	—	550	M+F	70.2	29.8	0	968	1011	0.122	○	本発明例
2-9		空冷	890	空冷：0.5	70	580	M+F	73.2	16.8	0	1014	1120	0.118	○	本発明例

*) M：マルテンサイト、F：フェライト、γ：残留オーステナイト

【 0 0 5 9 】

本発明例はいずれも、降伏強さ Y S : 654MPa 以上の高強度を有し、腐食速度も小さく、孔食の発生も無く、熱間加工性および CO₂ を含み 230 ℃ という高温で苛酷な腐食環境下における耐食性に優れた鋼管となっている。なお、本発明例のうち本発明の好適範囲を外れる場合には、強度又は耐食性、熱間加工性が低下する傾向となっている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Y S 654MPaを超える高強度で、かつCO₂、Cl⁻ 等を含む、230 ℃までの高温の苛酷な腐食環境下においても優れた耐CO₂腐食性を示す耐食性に優れた、油井用高強度ステンレス鋼管を提案する。

【解決手段】 mass%で、C：0.05%以下、Si：0.5%以下、Mn：0.2～1.8%、P：0.03以下、S：0.005%以下、Cr：15.5～18%、Ni：1.5～5%、Mo：1～3.5%、Al：0.05%以下、V：0.2%以下、N：0.15%以下、O：0.006%以下を含有し、かつ $Cr+0.65Ni+0.6Mo+0.55Cu-20C\geq 19.5$ および $Cr+Mo+0.3Si-43.5C-0.4Mn-Ni-0.3Cu-9N\geq 11.5$ （ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N：各元素の含有量（mass%））を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成とし、好ましくは焼入れ-焼戻処理を施して、好ましくはマルテンサイト相をベース相とし、フェライト相を5～70体積%、あるいはさらにオーステナイト相を30体積%以下含有する組織を有する鋼管とする。なお、さらに、Cu、Nb、Ti、Zr、W、B、Caの1種以上を含有してもよい。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 3 5 9 7 4
受付番号	5 0 4 0 0 7 4 6 7 7 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 5 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000001258
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
【氏名又は名称】	J F E スチール株式会社

【代理人】

【識別番号】	100099531
【住所又は居所】	千葉県船橋市本町 6 丁目 1 番 7 号 エスペランサ K 4 階 小林特許事務所
【氏名又は名称】	小林 英一



特願 2 0 0 4 - 1 3 5 9 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
氏 名 J F E スチール株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.